

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑦ Anmeldenummer: 79102347.6

⑧ Anmeldetag: 09.07.79

⑤ Int. Cl.³: C 07 F 9/53
 C 07 F 9/32, C 07 F 9/65
 C 08 F 2/50, C 08 K 5/53
 G 03 C 1/68, G 03 F 1/02

⑩ Priorität: 14.07.78 DE 2830927
 14.03.79 DE 2909994
 14.03.79 DE 2909992

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.02.80 Patentblatt 80/3

⑥ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT NL SE

⑦ Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑦ Erfinder: Lechtken, Peter, Dr. Chem.
Ludwigshafener Strasse 6b
D-6710 Frankenthal(DE)

⑦ Erfinder: Buethe, Ingolf, Dr. Chem.
Londoner Ring 15
D-6700 Ludwigshafen-Pfingstweide(DE)

⑦ Erfinder: Bronstert, Bernd, Dr. Chem.
Sonnenstrasse 12b
D-6710 Frankenthal(DE)

⑦ Erfinder: Hesse, Anton, Dr. Chem.
Peter-Nickel-Strasse 15
D-6946 Luetzelbachsachsen(DE)

⑦ Erfinder: Hoffmann, Gerhard, Dr. Chem.
Pappelstrasse 22
D-6701 Otterstadt(DE)

⑦ Erfinder: Jacobi, Manfred, Dr. Chem.
Heidelberger Ring 32b
D-6710 Frankenthal(DE)

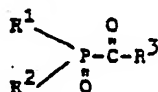
⑦ Erfinder: Lynch, John, Dr. Chem.
Prager Strasse 33
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑦ Erfinder: Trimbom, Werner, Dr. Chem.
Hardenburgstrasse 22
D-6703 Limburgerhof(DE)

⑦ Erfinder: Vyvial, Rudolf, Dipl.-Ing.
Alwin-Mittasch-Platz 11
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑤ Acylphosphinoxidverbindungen, ihre Herstellung, ihre Verwendung, photopolymerisierbare Aufzeichnungsmasse und Verfahren zur Herstellung von Reliefformen.

⑤ Die Erfindung betrifft Acylphosphinoxid- Verbindungen der allgemeinen Formel

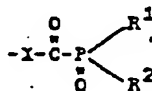


wobei R¹ für einen Alkylrest, einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Aryl-, halogen-, alkyl- oder alkoxy-substituierten Aryl-, einen S- oder N-haltigen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest steht;

R² Die Bedeutung von R¹ hat, wobei R¹ und R² untereinander gleich oder verschieden sein können, oder für einen Alkoxyrest, für einen Aryloxy- oder einen Arylalkoxyrest steht, oder R¹ und R² miteinander zu einem Ring verbunden sind;

den sind;

R³ für einen Alkylrest, einen cycloaliphatischen Rest, einen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxy-substituierten Phenyl- oder Naphthylrest, einen S- oder N-haltigen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest steht, wobei die Reste R³ gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen tragen, oder für die Gruppierung



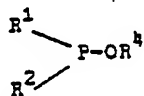
steht, worin R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben und X für einen Phenylrest oder einen aliphatischen oder cycloaliphatischen zweiwertigen Rest steht;

/...

und wobei gegebenenfalls mindestens einer der Reste R^1 bis R^3 olefinisch ungesättigt ist, ein Verfahren zur Herstellung dieser Acylphosphinoxidverbindungen aus Säurehalogeniden der allgemeinen Formel



worin X für Chlor oder Brom steht und einem Phosphin der allgemeinen Formel



sowie die Verwendung dieser Acylphosphinoxide als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Massen.

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/033279/
033730/033731

Acylphosphinoxidverbindungen, ihre Herstellung und
ihre Verwendung

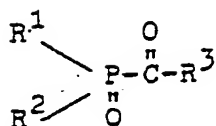
Die vorliegende Erfindung betrifft neue Acylphosphinoxid-
verbindungen sowie ihre Herstellung und Verwendung als
Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Massen, wie
Überzugsmitteln, Lacken und Druckfarben, sowie Aufzeich-
nungsmaterialien.

Es sind bereits eine Reihe von Photoinitiatoren verschie-
denster Strukturen bekannt, z.B. aromatische Ketone wie Ace-
tophenon- und Benzophenonderivate und Benzilketale, z.B.
Benzildimethylketal (DE-OS 22 61 383), Benzoinäther
(DE-OS 16 94 149), Thioxanthone (DE-OS 20 03 132) u.a.m.
Photopolymerisierbare Massen, die mit derartigen Initiator-
systemen gehärtet werden, zeigen jedoch eine unerwünschte
Vergilbung, die eine Verwendung dieser Systeme auf hellen
(bzw. weißen) Flächen oder als Überzug für farbtreue Ab-
bildungen unbrauchbar macht.

Ein weiterer Nachteil ist die oft ungenügende Lagerstabili-
tät der fertig sensibilisierten Harzmischungen, die trotz
Dunkellagerung häufig nur einige Tage haltbar sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Acylphosphinoxid-
verbindungen der allgemeinen Formel

Is/ro



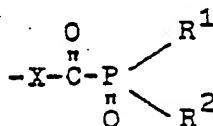
(I)

5 wobei R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Aryl-, halogen-, alkyl- oder alkoxy-substituierten Aryl-, einen S- oder N-haltigen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest steht;

10 R^2 die Bedeutung von R^1 hat, wobei R^1 und R^2 untereinander gleich oder verschieden sein können, oder für einen Alkoxyrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für einen Aryloxy- oder eine Arylalkoxyrest steht, oder R^1 und
15 R^2 miteinander zu einem Ring verbunden sind;

R^3 für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen 3 bis 12 Kohlenstoffatome enthaltenden cycloaliphatischen Rest, einen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxy-substituierten Phenyl- oder Naphthylrest, einen S- oder N-haltigen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest steht, wobei die Reste R^3 gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen tragen, oder für die Gruppierung

25



30 steht, worin R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben und X für einen Phenylrest oder einen 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden aliphatischen oder cycloaliphatischen zweiwertigen Rest steht;

35 und wobei gegebenenfalls mindestens einer der Reste R^1 bis R^3 olefinisch ungesättigt ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind insbesondere solche Acylphosphinoxid-Verbindungen der obengenannten allgemeinen Formel worin R^3 für einen mindestens zweifach substituierten Phenyl-, Pyridyl-, Furyl- oder Thienyl-
5 -Rest steht, der mindestens an den beiden zur Verknüpfungsstelle mit der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatomen die Substituenten A und B trägt, die untereinander gleich oder verschieden sein können, und für 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylthio-
10 reste, 5 bis 7 Kohlenstoffatome enthaltende Cycloalkylreste, Phenylreste oder Halogen-, vorzugsweise Chlor- oder Brom-Atome stehen, oder R^3 für einen mindestens in den 2,8-Stellungen durch A und B substituierten α -Naphthylrest oder mindestens in den 1,5-Stellungen durch A und B
15 substituierten β -Naphthylrest steht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Acylphosphinoxidverbindungen, sowie ihre Verwendung als Photo-
20 initiatoren in photopolymerisierbaren Massen, insbesondere Überzugsmitteln, Lacken und Druckfarben, sowie Aufzeichnungsmaterialien.

Bezüglich der allgemeinen Formel (I) der erfindungsgemäßen Acylphosphinoxidverbindungen ist im einzelnen folgendes
25 auszuführen:

R^1 kann sein ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, wie Methyl-, Äthyl-, i-Propyl-,
30 n-Propyl, n-Butyl-, Amyl-, n-Hexyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Aryl-, wie Phenyl-, Naphthyl-, halogensubstituiertes Aryl, wie Mono- oder Dichlorphenyl-, alkylsubstituiertes Phenyl-, wie Methylphenyl-, Äthylphenyl-,
35 Isopropylphenyl-, tert.-Butylphenyl-, Dimethylphenyl-,

Alkoxysubstituiertes Aryl-, wie Methoxyphenyl-, Athoxyphenyl-, Dimethoxyphenyl-,

S- oder N-haltige fünf- oder sechsgliedrige Ringe, wie
5 Thiophenyl-, Pyridyl-,

Außer der Bedeutung von R^1 kann R^2 sein ein Alkoxylrest
mit 1 bis 6 C-Atomen, wie Methoxy-, Athoxy-, i-Propoxy-,
10 Butoxy-, Äthylloxyäthoxy-,
ein Aryloxyrest, wie Phenoxy-, Methylphenoxy-, ein aryl-
substituierter Alkoxylrest, wie Benzyloxy-;

R^1 kann mit R^2 zu einem Ring verbunden sein, wie z.B. in
Acyl-phosphonsäure-o-phenylenestern.

15 R^3 kann sein ein Äthyl-, i-Propyl-, n-Propyl-, n-Butyl-,
i-Butyl-, tert.-Butyl-, i-Amyl-, n-Hexyl-, Heptyl-,
n-Octyl-, 2-Äthylhexyl-, i-Nonyl-, Dimethylheptyl-,
20 Lauryl-, Stearyl-, Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclo-
-pentyl-, 1-Methylcyclopentyl-, Cyclohexyl-, 1-Methyl-
cyclohexyl-, Norbornadienyl-, Adamantyl-, Dimethyloctyl-,
Dimethylnonyl-, Dimethyldecyl-, Methylphenyl-, Dimethyl-
phenyl-, Trimethylphenyl-, tert.-Butylphenyl-, Isopropyl-
phenyl-,

25 Methoxyphenyl-, Dimethoxyphenyl-, i-Propoxyphenyl-, Thio-
methoxyphenyl-,

α - und β -Naphthyl-, Thiophenyl-, Pyridyl-, β -Acetoxyäthyl-
oder β -Carboxyäthylrest,

vorzugsweise ein 2,6-Dimethylphenyl-, 2,6-Dimethoxyphenyl-,
30 2,6-Dichlorphenyl-, 2,6-Dibromphenyl-, 2-Chlor-6-methoxy-
phenyl-, 2-Chlor-6-methylthio-phenyl-, 2,4,6-Trimethyl-
phenyl-, 2,4,6-Trimethoxyphenyl-, 2,3,4,6-Tetramethylphenyl,
2,6-Dimethyl-4-tert.-butylphenyl-, 1,3-Dimethylnaphthalin-
2-, 2,8-Dimethylnaphthalin-1-, 1,3-Dimethoxy-naphthalin-2-,
35 1,3-Dichlornaphthalin-2-, 2,8-Dimethoxynaphthalin-1-,

2,4,6-Trimethylpyridin-3-, 2,4-Dimethoxy-furan-3- oder ein 2,4,5-Trimethylthiophen-3-Rest sein.

R^1 und R^2 können außerdem C-C-Doppelbindungen enthalten, die es erlauben, den Photoinitiator in das Bindemittel einzupolymerisieren.

Als Beispiele für die erfindungsgemäßen Acylphosphinoxidverbindungen seien genannt:

Isobutyryl-methylphosphinsäuremethylester
Isobutyryl-phenylphosphinsäuremethylester
Pivaloyl-phenylphosphinsäuremethylester
2-Äthylhexanoyl-phenylphosphinsäuremethylester
Pivaloyl-phenylphosphinsäureisopropylester
p-Toluyll-phenylphosphinsäuremethylester
o-Toluyll-phenylphosphinsäuremethylester
2,4-Dimethylbenzoyl-phenylphosphinsäuremethylester
p-tert.-Butyl-phenylphosphinsäureisopropylester
Pivaloyl-(4-methylphenyl)-phosphinsäuremethylester
Pivaloyl-phenylphosphinsäurevinylester
Acryloyl-phenylphosphinsäuremethylester
Isobutyryl-diphenylphosphinoxid
Pivaloyl-diphenylphosphinoxid
1-Methyl-1-cyclohexanoyl-diphenylphosphinoxid
2-Äthylhexanoyl-diphenylphosphinoxid
p-Toluyll-diphenylphosphinoxid
o-Toluyll-diphenylphosphinoxid
p-tert.-Butyldiphenylphosphinoxid
3-Pyridylcarbonyl-diphenylphosphinoxid
Acryloyldiphenylphosphinoxid
Benzoyl-diphenylphosphinoxid
2,2-Dimethyl-heptanoyl-diphenylphosphinoxid

Terephthaloyl-bis-diphenylphosphinoxid
Adipoyl-bis-diphenylphosphinoxid,

sowie insbesondere

- 2,6-Dimethylbenzoyl-phenylphosphinsäuremethylester
- 2,6-Dimethoxybenzoyl-phenylphosphinsäuremethylester
- 2,6-Dimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid
- 5 2,6-Dimethoxybenzoyl-diphenylphosphinoxid
- 2,4,6-Trimethylbenzoyl-phenylphosphinsäuremethylester
- 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid
- 2,3,6-Trimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid
- 2,4,6-Trimethylbenzoyl-tolylphosphinsäuremethylester
- 10 2,4,6-Trimethoxybenzoyl-diphenylphosphinoxid
- 2,6-Dichlorbenzoyl-phenylphosphinsäureäthylester
- 2,6-Dichlorbenzoyl-diphenylphosphinoxid
- 2-Chlor-6-methylthio-benzoyl-diphenylphosphinoxid
- 2,6-Dimethylthio-benzoyl-diphenylphosphinoxid
- 15 2,3,4,6-Tetramethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid
- 2-Phenyl-6-methylbenzoyl-diphenylphosphinoxid
- 2,6-Dibrombenzoyl-diphenylphosphinoxid
- 2,4,6-Trimethylbenzoyl-naphthylphosphinsäureäthylester
- 2,6-Dichlorbenzoyl-naphthylphosphinsäureäthylester
- 20 1,3-Dimethylnaphthalin-2-carbonyl-diphenylphosphinoxid
- 2,8-Dimethylnaphthalin-1-carbonyl-diphenylphosphinoxid
- 1,3-Dimethoxynaphthalin-2-carbonyl-diphenylphosphinoxid
- 1,3-Dichlornaphthalin-2-carbonyl-diphenylphosphinoxid
- 2,4,6-Trimethylpyridin-3-carbonyl-diphenylphosphinoxid
- 25 2,4-Dimethylfuran-3-carbonyl-diphenylphosphinoxid
- 2,4-Dimethoxyfuran-3-carbonyl-diphenylphosphinoxid
- 2,4,5-Trimethyl-thiophen-3-carbonyl-phenylphosphinsäuremethylester
- 2,4,5-Trimethyl-thiophen-3-carbonyl-diphenylphosphinoxid.

30

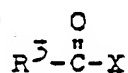
Besonders bevorzugt sind dabei Aroyl-phenylphosphinsäure-
ester bzw. Aroyldiphenylphosphinoxide, deren Aroylrest je-
weils in den o-Stellungen durch Alkyl-, Alkoxy-, Halogen-,
Alkylthio-Reste oder Mischungen derselben substituiert
35 ist, beispielsweise 2,6-Dimethylbenzoyldiphenylphosphin-

Oxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, 2,4,6-
-Trimethylbenzoyl-phenyl-phosphinsäuremethylester, 2,6-
-Dichlorbenzoyl- oder 2,6-Dimethoxybenzoyldiphenylphos-
phinoxid.

5

Die Herstellung derartiger Verbindungen gelingt durch Um-
setzung von Säurehalogeniden der Formel

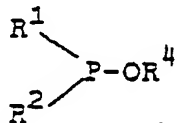
10



X = Cl, Br,

mit Phosphinen der Formel

15



R⁴ = geradkettiger oder verzweig-
ter C₁- bis C₆-Alkyl-, oder
Cycloalkylrest mit 5 oder
6 C-Atomen.

20

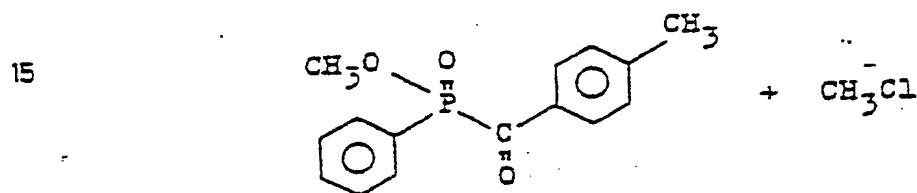
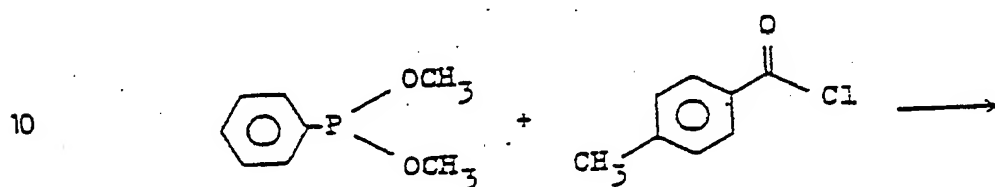
Die Umsetzung kann in einem Lösungsmittel wie einem
Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch wie
Petroläther, Toluol, Cyclohexan, einem Äther, anderen
üblichen inerten organischen Lösungsmitteln, oder auch
25 ohne Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen -30°C und
+130°C, bevorzugt bei 10 bis 100°C, ausgeführt werden.
Das Produkt kann aus dem Lösungsmittel direkt auskristalli-
siert werden, hinterbleibt nach dem Abdampfen oder wird
im Vakuum destilliert.

30

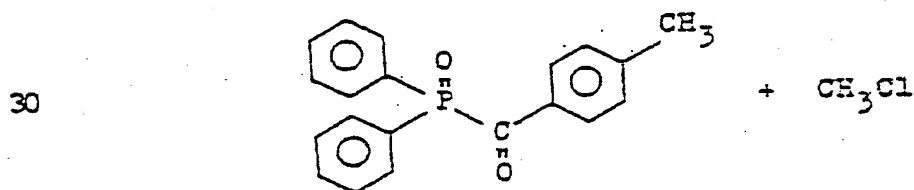
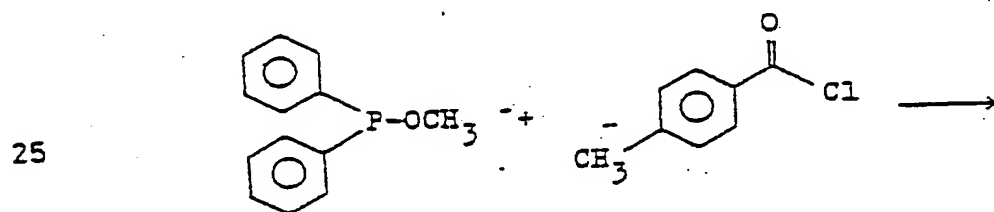
Die Gewinnung der Säurehalogenide $\text{R}^3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{X}$ und des substituier-
ten Phosphins $\text{R}^1\text{R}^2\text{POR}^4$ erfolgt nach Verfahren, die dem
Fachmann aus der Literatur bekannt sind (z.B. Weygand-
35 -Hilgetag, Organisch-Chemische Experimentierkunst,

4. Aufl., S. 246-256, J.A. Barth-Verlag, Leipzig 1970
sowie K. Sasse in Houben-Weyl, Band 12/1, S. 208-209,
G. Thieme-Verlag, Stuttgart).

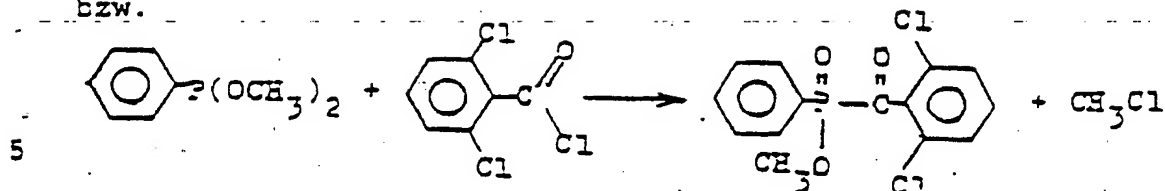
- 5 Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen läßt sich folgendermaßen beispielhaft beschreiben:



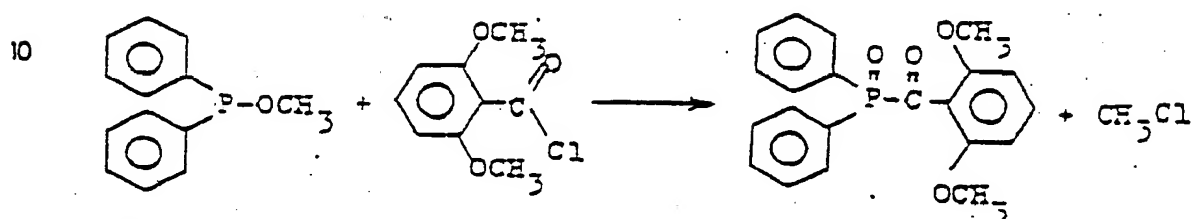
20 bzw.



bzw.



bzw.



15 Geeignete Phosphine sind zum Beispiel Methyl-dimethoxyphosphin, Butyl-dimethoxyphosphin, Phenyldimethoxyphosphin, Tolyldimethoxyphosphin, Phenyldiäthoxyphosphin, Tolyldiäthoxyphosphin, Phenyldiisopropoxyphosphin, Tolyldiisopropoxyphosphin, Phenyldibutoxyphosphin, Tolyldibutoxyphosphin
 20 bzw. Dimethylmethoxyphosphin, Dibutylmethoxyphosphin, Dimethylbutoxyphosphin, Diphenylmethoxyphosphin, Diphenyläthoxyphosphin, Diphenylpropoxyphosphin, Diphenylisopropoxyphosphin, Diphenylbutoxyphosphin oder ähnliche Ausgangsmaterialien, die zu den erfindungsgemäßen Verbindungen führen.

25

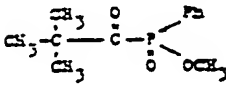
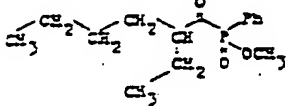
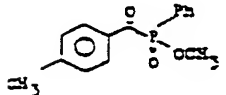
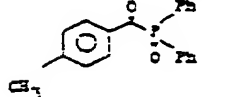
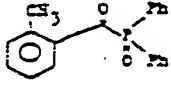
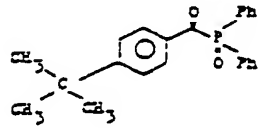
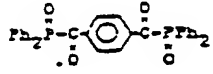
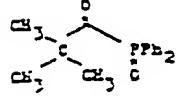
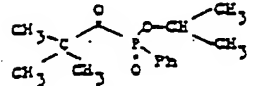
Als Säurehalogenide eignen sich Chloride und Bromide, besonders bevorzugt sind jedoch Säurechloride.

30

Beispiele für die erfindungsgemäßen Verbindungen sind insbesondere folgende (ohne dies als Beschränkung anzusehen):

35

Tabelle 1: Beispiele der erfindungsgemäßen Verbindungen (Ph = Phenyl)

	Verbindung	Schmp. (°C)	Sdp. (°C)	Ausbeute	Analyse		
					C	H	N
5		-	104/0,3 mm	65 %	ber. 60,0 gef. 59,8	7,02 6,3	12,1 12,1
10		-	164/1,2 mm	65 %	ber. 61,06 gef. 61,8	7,23 6,1	11,1 11,1
15		101	-	70 %	ber. 65,59 gef. 65,7	5,47 5,5	11,1 11,1
20		105	-	73 %	ber. 75,00 gef. 75,3	5,31 5,8	9,6 9,3
25		107	-	84 %	ber. 75,00 gef. 74,7	5,31 5,2	9,6 9,5
30		136	-	63 %	ber. 76,24 gef. 76,0	6,35 6,5	8,6 8,7
35		205	-	35 %	ber. 71,51 gef. 71,8	4,49 4,8	11,5 11,0
40		114	-	81 %	ber. 71,33 gef. 71,0	6,64 6,5	10,5 11,0
45		-	120/0,5 mm	60 %	ber. 62,65 gef. 63,0	7,24 6,0	11,5 12,1

Die Verbindungen der erfindungsgemäßen Struktur zeigen eine sehr gute Reaktivität als Photoinitiatoren für photopolymerisierbare Monomere mit mindestens einer C-C-Mehrfachbindung und Mischungen derselben miteinander und mit bekannten Zusatzstoffen. Die erfindungsgemäßen Acylphosphinoxidverbindungen eignen sich besonders gut als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Massen für Überzüge und Lacke sowie Aufzeichnungsmaterialien. Sie sind hinsichtlich der Vergilbung der so erhaltenen Lacke bzw. Überzüge bekannten Photoinitiatoren (z.B. Benzildimethylketal) weit überlegen.

Bevorzugt sind dabei Acyl-phenyl-phosphinsäureester bzw. Acyldiphenylphosphinoxide, deren Acylrest sich von einer sekundär- oder tertiär-substituierten aliphatischen Carbonsäure wie Pivalinsäure, 1-Methylcyclohexancarbonsäure, Norbornencarbonsäure, α,α -Dimethylalkancarbonsäuren (Versatic[®]-Säure mit 9 bis 13 Kohlenstoffatomen), 2-Äthylhexancarbonsäure, oder von einer substituierten aromatischen Carbonsäure wie p-Methyl-benzoesäure, o-Methylbenzoesäure, 2,4-Dimethylbenzoesäure, p-tert.-butylbenzoesäure, 2,4,5-Trimethylbenzoesäure, p-Methoxybenzoesäure oder p-Thiomethylbenzoesäure ableiten.

Insbesondere die bevorzugten o-disubstituierten Aroyl-diphenylphosphinoxide bzw. Aroyl-phenylphosphinsäureester besitzen in photopolymerisierbaren Monomeren eine ausgezeichnete Lagerstabilität bei sehr hoher Reaktivität. Dies gilt vor allem für die zumeist verwendeten Harze auf Basis der styrolhaltigen ungesättigten Polyester sowie für die styrolfreien Acrylsäureester. Mit den erfindungsgemäßen Initiatoren lassen sich zudem weiß pigmentierte Lacke vergilbungsfrei aushärten, aber auch bunt pigmentierte Harze verarbeiten. In diesen Eigenschaften übertrafen sie die bekannten Photoinitiatoren wie z.B. Benzildimethylketal oder α -Hydroxyisobutyrophenon.

Weiterhin wurde überraschend gefunden, daß diese Vorteile erhalten bleiben oder sogar noch verstärkt werden, wenn man die bevorzugten Aryldiphenylphosphinoxide mit bekannten Photoinitiatoren kombiniert anwendet.

5

Besonders wirksame synergistische Mischungen ergeben sich bei Kombinationen mit bekannten Photoinitiatoren auf Basis der aromatischen Ketone, insbesondere Benzildimethylketal, α -Hydroxyisobutyrophenon, Diäthoxyacetophenon, Benzophenon und 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon sowie 2-Chlor-thioxanthon. Dabei nutzt man durch Zugabe von tert. Aminen wie Methyldiäthanolamin noch deren bekannte beschleunigende Wirkung aus. Durch Kombination der erfindungsgemäßen Initiatoren mit z.B. Benzildimethylketal gelingt es überraschend wirksame, sehr lagerstabile, aminfreie, photopolymerisierbare Massen herzustellen, die ggf. auch pigmentiert sein können.

20

Als photopolymerisierbare Monomere eignen sich die üblichen Verbindungen und Stoffe mit polymerisierbaren C-C-Doppelbindungen, die durch z.B. Aryl-, Carbonyl, Amino-, Amid-, Amido-, Ester-, Carboxy- oder Cyanid-Gruppen, Halogenatome oder C-C-Doppel- oder C-C-Dreifachbindungen aktiviert sind. Genannt seien beispielsweise Vinyläther und Vinylester, Styrol, Vinyltoluol, Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren Ester mit ein- und mehrwertigen Alkoholen, deren Nitrile oder Amide, Malein- und Fumarestere sowie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylcarbazol und Allylester wie Diallylphthalat.

30

Als polymerisierbare höhermolekulare Verbindungen sind beispielsweise geeignet: ungesättigte Polyester, hergestellt aus α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, gegebenenfalls im Gemisch mit gesättigten bzw. aromatischen Dicarbonsäuren,

35

Wie Adipinsäure, Phthalsäure, Tetrahydrophthalsäure oder Terephthalsäure, durch Umsetzung mit Alkandiolen wie Äthylenglykol, Propylenglykol, Butandiol, Neopentylglykol oder oxalkyliertem Bisphenol A; Epoxidacrylate, hergestellt aus Acryl- oder Methacrylsäure und aromatischen oder aliphatischen Diglycidyläthern und Urethanacrylate (z.B. hergestellt aus Hydroxyalkylacrylaten und Polyisocyanaten), sowie Polyesteracrylate (z.B. hergestellt aus hydroxylgruppenhaltigen gesättigten Polyestern und Acryl- oder Methacrylsäure).

Gegebenenfalls können die photopolymerisierbaren Überzugsmittel, Lacke und Druckfarben auch als wässrige Dispersionen vorliegen oder zur Anwendung gebracht werden.

Den photopolymerisierbaren Verbindungen, deren Zusammensetzung für den jeweiligen Verwendungszweck dem Fachmann geläufig ist, können in bekannter Weise gesättigte und/oder ungesättigte Polymere sowie weitere Zusatzstoffe wie Inhibitoren gegen die thermische Polymerisation, Paraffin, Pigmente, Farbstoffe, Peroxide, Verlaufshilfsmittel, Füllstoffe, Mattierungsmittel und Glasfasern sowie Stabilisatoren gegen thermischen oder photochemischen Abbau zugesetzt sein.

Solche Gemische sind dem Fachmann bekannt und Art und Menge der Zusätze hängen vom jeweiligen Verwendungszweck ab.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden dabei im allgemeinen in einer Konzentration von 0,001 bis 20 %, insbesondere von 0,01 bis 15 %, vorzugsweise von 0,1 bis 5 %, bezogen auf die photopolymerisierbare Masse eingesetzt. Sie können gegebenenfalls mit Beschleunigern kombiniert werden, die den hemmenden Einfluß des Luftsauerstoffs auf die Photopolymerisation beseitigen.

Solche Beschleuniger bzw. Synergisten sind beispielsweise sekundäre und/oder tert. Amine wie Methyldiäthanolamin, Dimethyläthanolamin, Triäthylamin, Triäthanolamin, p-Dimethylaminobenzoessäureäthylester, Benzyl-dimethylamin, Dimethylaminoäthylacrylat, N-Phenylglycin, N-Methyl-N-Phenylglycin und analoge, dem Fachmann bekannte Verbindungen. Zur Beschleunigung der Aushärtung können weiterhin aliphatische und aromatische Halogenide dienen wie 2-Chlormethyl-naphthalin, 1-Chlor-2-chlormethyl-naphthalin, sowie Radikalbildner wie Peroxide und Azo-Verbindungen.

Als Strahlungsquellen für das die Polymerisation solcher Mischungen auslösende Licht verwendet man solche, die Licht vorzugsweise im Absorptionsbereich der erfindungsgemäßen Verbindungen aussenden, d.h. zwischen 230 und 450 nm. Besonders geeignet sind Quecksilber-Niederdruckstrahler, -Mitteldruck- und Hochdruckstrahler, sowie (superaktinische) Leuchtstoffröhren oder Impulsstrahler. Die genannten Lampen können gegebenenfalls dotiert sein.

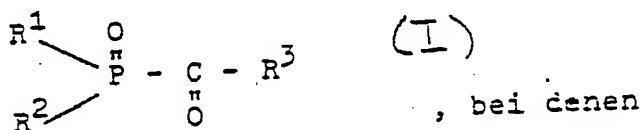
Die erfindungsgemäßen Photoinitiatoren sind auch besonders geeignet zur Verwendung in photopolymerisierbare Aufzeichnungsmassen, die insbesondere zur Herstellung von Druckplatten und Reliefformen dienen und überwiegend aus einer Photoinitiator enthaltenden Mischung von

- a) mindestens einem Monomeren mit mindestens einer photopolymerisierbaren olefinisch ungesättigten Doppelbindung und
- b) mindestens einem organischen polymeren Bindemittel bestehen.

Hier ist es mit den erfindungsgemäßen Photoinitiatoren möglich, eine wesentlich schnellere Aushärtung photopolymerer Aufzeichnungssysteme zu erzielen als dies mit den herkömmlichen bekannten Photoinitiatoren möglich ist, und

Gleichzeitig die Reliefstruktur photopolymerer Relief-
formen zu verbessern.

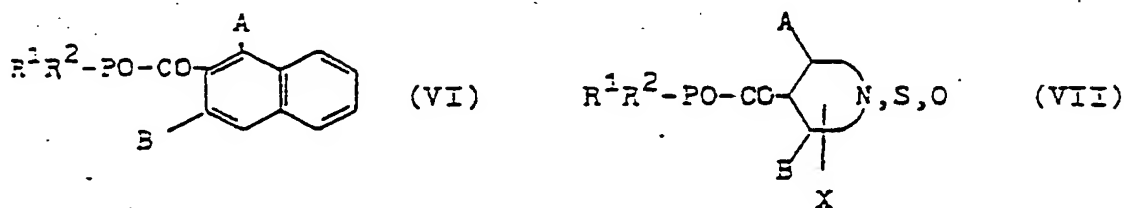
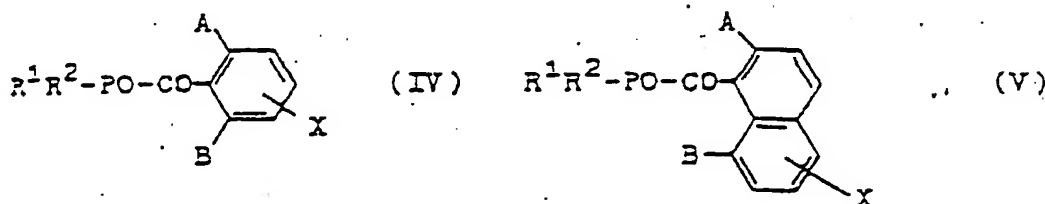
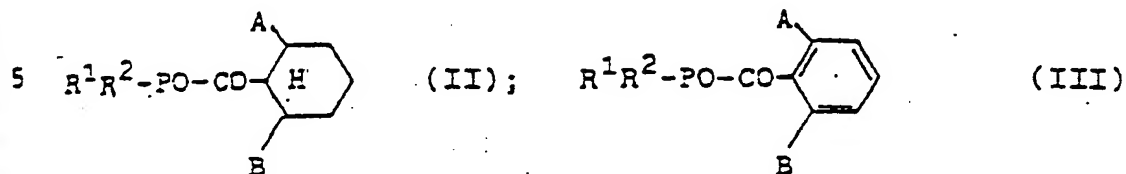
- 5 Von den vorstehend angeführten Acylphosphinoxid-Verbindun-
gen sind für solche photopolymerisierbaren Aufzeichnungs-
massen besonders geeignet solche der Formel (I)



- 15 R^1 und R^2 wie oben beschriebene Reste darstellen und R^3
einen tertiären Alkylrest mit 4 bis 18 C-Atomen oder
tertiären Cycloalkylrest mit 5 oder 6 Ringkohlenstoff-
atomen darstellt, oder einen Cycloalkylrest, Arylrest,
oder 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest dar-
stellt, der mindestens in den beiden ortho-Stellungen
zur Carbonylgruppierung Substituenten A und B gebun-
den enthält, wobei A und B Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxyalkyl-,
20 Alkylthio-, Cycloalkyl- oder Arylreste oder Halogen-
atome sind und A und B gleich oder verschieden sein
können.

- 25 Das Merkmal "in den beiden ortho-Stellungen zur Carbonyl-
gruppierung die Substituenten A und B gebunden enthält",
ist hier so zu verstehen, daß die Substituenten A und B
an den beiden zur Verknüpfungsstelle mit der Carbonylgruppe
benachbarten Ringkohlenstoffatomen, die Substituenten tra-
gen können, gebunden sind. Dies bedeutet, daß der
30 α -Naphthylrest mindestens in den 2,8-Stellungen und der
 β -Naphthylrest mindestens in den 1,3-Stellungen die
Substituenten A und B gebunden enthält. Beim Cyclohexylrest
sind die Substituenten A und B in den 2,6-Stellungen,
beim Cyclopentylrest in den 2,5-Stellungen. Solche R^3
35 gebunden enthaltenden Acylphosphinoxid-Verbindungen

Können beispielsweise durch die Strukturformeln II bis VII veranschaulicht werden,



25 wobei X für gegebenenfalls weitere Substituenten in den Cycloalkyl-, Phenyl-, Naphthyl- oder heteroxyclischen Resten steht, die die Bedeutung von A oder B haben.

30 R^3 kann in den für photopolymerisierbare Massen sehr geeigneten Acylphosphinoxid-Verbindungen aber auch ein tertiärer Alkyl- oder Cycloalkylrest (mit jeweils einem tertiären C-Atom in Nachbarstellung zur Carbonylgruppe) sein, wie tert. Butyl, 1,1-Dimethylheptyl, 1-Methylcyclohexyl oder 1-Methylcyclopentyl.

- Sehr geeignet sind für photopolymerisierbare Aufzeichnungsmassen die Phosphinoxid-Verbindungen der Formel I, wobei R^1 = Aryl mit 6 bis 12 C-Atomen wie Naphthyl, Toluyl und insbesondere Phenyl und R^2 = C_1 - C_4 -Alkoxy wie Methoxy oder Äthoxy und insbesondere Aryl mit 6 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise Phenyl darstellt. Überraschend hoch wirksam bei gleichzeitiger hoher Stabilität sind photopolymerisierbare Aufzeichnungsmassen mit Acylphosphinoxid-Verbindungen der Formel I, deren Acylrest $-CO-R^3$ sich von einer tertiären aliphatischen oder cycloaliphatischen Carbonsäure oder von einer mindestens in 2,6-Stellung (mit A und B) substituierten Benzoesäure sich ableitet. Sehr geeignete Acylreste dieser Art sind die 2,2-Dimethyl- C_4 - C_9 -alkanoyl-, die 2-Methyl-2-äthyl- C_4 - C_9 -alkanoyl-Reste sowie die Benzoylreste, die in 2,6-, 2,3,6-, 2,4,6- oder 2,3,5,6-Stellung Substituenten A und B, insbesondere C_1 - C_4 -Alkylreste, C_1 - C_4 -Alkoxyreste oder Halogenatome aufweisen.
- Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmassen können die Phosphinoxid-Verbindungen der Formel I als alleinige Photoinitiatoren enthalten, im allgemeinen in einer Menge von 0,005 bis 10 und insbesondere in einer Menge von 0,005 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge der photopolymerisierbaren Aufzeichnungsmasse, doch können die Phosphinoxid-Verbindungen auch, wie oben angegeben in Kombination mit bekannten Photoinitiatoren und/oder mit tert. Aminen in den photopolymerisierbaren Aufzeichnungsmassen verwendet werden.
- Die Gesamtkonzentration an Initiatorsystem (Photoinitiatoren plus Amine) liegt dabei zwischen 0,05 und 15 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge der photopolymerisierbaren Aufzeichnungsmasse, wobei der Aminanteil vorzugsweise mindestens gleich der Hälfte des Gesamtinitiatorgehalts ist.

Für die Mischung aus a) und b), die die Basis für die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmassen darstellt, sind als niedermolekulare Verbindungen mit mindestens einer photopolymerisierbaren olefinisch ungesättigten Doppelbindung die für solche Massen bekannterweise verwendeten Monomeren geeignet, soweit sie mit den jeweils gewählten polymeren Bindemitteln verträgliche Mischungen bilden und einen Siedepunkt von über 100°C bei Atmosphärendruck haben. Im allgemeinen haben sie ein Molekulargewicht unter 2000 und insbesondere unter 1000. Bevorzugt sind Monomere mit zwei- oder mehr olefinisch ungesättigten photopolymerisierbaren Doppelbindungen allein oder deren Mischungen mit Monomeren mit nur einer olefinisch ungesättigten photopolymerisierbaren Doppelbindung, wobei dann der Anteil der Monomeren mit nur einer Doppelbindung im allgemeinen nur etwa 5 bis 50 und bevorzugt 5 bis 30 Gew.% der Gesamtmonomerenmenge beträgt. Die Art der verwendeten Monomeren richtet sich weitgehend nach der Art des mitverwendeten polymeren Bindemittels. So sind bei Mischungen mit ungesättigten Polyesterharzen besonders zwei- oder mehr Doppelbindungen enthaltende Allylverbindungen, wie Maleinsäuredialkylester, Allylacrylat, Diallylphthalat, Trimellithsäuredi- und -triallylester oder Äthylenglykolbisallylcarbonat, sowie Di- und Polyacrylate und -methacrylate geeignet, wie sie durch Veresterung von Diolen oder Polyolen mit Acrylsäure oder Methacrylsäure hergestellt werden können, wie die Di- und Tri(meth)acrylate von Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Polyäthylenglykol mit einem Molekulargewicht bis etwa 500, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Neopentylglykol (2,2-Dimethylpropandiol), 1,4-Butandiol, 1,1,1-Trimethylolpropan, Glycerin oder Pentaerythrit; ferner die Monoacrylate und Monomethacrylate solcher Diole und Polyole, wie z.B. Äthylenglykol- oder Di-, Tri- oder Tetraäthylenglykol-monoacrylat, Monomere mit

zwei- oder mehr olefinisch ungesättigten Bindungen, die Urethangruppen und/oder Amidgruppen enthalten, wie die aus aliphatischen Diolen der vorstehend genannten Art, organische Diisocyanaten und Hydroxyalkyl(meth)acrylaten hergestellten niedermolekularen Verbindungen. Genannt seien auch Acrylsäure, Methacrylsäure sowie deren Derivate wie (Meth)acrylamid, N-Hydroxymethyl(meth)acrylamid oder (Meth)acrylate von Monoalkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen. Mischungen von Allylmonomeren mit Di- oder Polyacrylaten sind sehr geeignet. Wählt man Mischungen mit Polyamiden als polymere Bindemittel, so eignen sich von den genannten Monomerarten neben den Di- und Polyacrylaten besonders solche, die zusätzlich zu den Doppelbindungen noch Amid- und/oder Urethangruppen enthalten, wie Derivate von Acrylamiden, z.B. die Umsetzungsprodukte von 2 Mol N-Hydroxymethyl(meth)acrylamid mit 1 Mol eines aliphatischen Diols, wie Äthylenglykol, Xylylenbisacrylamid oder Alkylenbisacrylamide mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylenrest. Für die Herstellung wässrig-alkalisch entwickelbarer Aufzeichnungsmassen z.B. für die Herstellung von Druckplatten mit Polyvinylalkohol, Polyvinylalkohol-Alkoxylierungsprodukten oder Polyvinylpyrrolidon als polymeren Bindemitteln eignen sich besonders wasserlösliche Monomere, wie z.B. Hydroxyäthyl(meth)-acrylat oder Mono- und Di(meth)acrylate von Polyäthylenglykolen mit einem Molekulargewicht von etwa 200 bis 500. Für die Kombination mit elastomeren Dien-Polymeren als Bindemittel, z.B. mit Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol-Dreiblockcopolymeren, Polystyrol-Polybutadien-Zweiblockpolymeren oder Polystyrol-Polyisopren-Zweiblockcopolymeren eignen sich besonders die Polyacrylate oder -methacrylate von Polyolen und insbesondere Glykolen mit mindestens 4 C-Atomen.

Als organische polymere Bindemittel b) für die Mischungen der photopolymerisierbaren Aufzeichnungsmassen und insbeson-

gere für die Herstellung von Druckplatten und Reliefformen kommen die bekannten dafür verwendeten Polymere in Frage, wobei sie mit den mitverwendeten niedermolekularen Verbindungen 2) im allgemeinen verträglich und - für den Fachmann selbstverständlich - in einem geeigneten Entwicklerlösungsmittel löslich oder dispergierbar sein sollen, um ein Auswaschen der unbelichteten und unvernetzten Anteile einer Schicht der photopolymerisierbaren Aufzeichnungsmassen nach ihrer bildmäßigen Belichtung zu ermöglichen.

Als geeignete gesättigte oder ungesättigte Bindemittel seien genannt lineare Polyamide und besonders alkohol-lösliche Copolyamide, wie sie in der FR-PS 1 520 856 beschrieben sind, Cellulosederivate, insbesondere wäßrig-alkalisch auswaschbare Cellulosederivate, Vinylalkohol-Polymere und Polymere und Copolymere von Vinylestern aliphatischer Monocarbonsäuren mit 1 bis 4 C-Atomen, wie Vinylacetat, mit unterschiedlichem Verseifungsgrad, Polyurethane, Polyätherurethane und Polyesterurethane, und ungesättigte Polyesterharze, wie sie z.B. in der DE-OS 20 40 390 beschrieben sind. Von den durch Umsetzung von ungesättigten und gegebenenfalls gesättigten zwei- und gegebenenfalls mehrbasischen Carbonsäuren mit Di- und gegebenenfalls Polyalkoholen hergestellten Polyestern linearer oder verzweigter Natur sind solche mit einer höheren Säurezahl und insbesondere einer Säurezahl zwischen 75 und 160 bevorzugt, da sie in den Massen zu einer guten Dispergierbarkeit oder Löslichkeit in alkalisch-wäßrigen Entwicklerlösungsmitteln führen. Bezüglich der Zusammensetzung und Herstellung von ungesättigten Polyesterharzen sei auf die vorhandene Literatur, z.B. das Buch von H.V. Boenig, Unsaturated Polyesters, Structure and Properties, Amsterdam 1964, verwiesen.

Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmassen bestehen überwiegend, d.h. zu mehr als 50 und bevorzugt zu 70 bis 100 Gew.% aus der Photoinitiator enthaltenden Mischung

aus a) und b). Der Gehalt dieser Mischung an polymerem Bindemittel b) beträgt im allgemeinen etwa 45 bis 90 und insbesondere 45 bis 65 Gew.%, bezogen auf die Summe der Mengen an Polymeren b) und photopolymerisierbaren niedermolekularen Verbindungen a).

Es ist oft zweckmäßig, den photopolymerisierbaren Massen in üblichen Mengen auch bekannte Inhibitoren gegen die thermische Polymerisation zuzusetzen, wie Hydrochinon, p-Methoxyphenol, m-Dinitrobenzol, p-Chinon, Methyleneblau, 8-Naphthol, N-Nitrosamine wie N-Nitrosodiphenylamin, Phenothiazin, Phosphorigsäureester wie Triphenylphosphit oder die Salze und insbesondere die Alkali- und Aluminiumsalze des N-Nitroso-cyclohexyl-hydroxylamins.

Die Massen können auch weitere übliche Zusätze enthalten wie Weichmacher, gesättigte niedermolekulare Verbindungen mit Amidgruppen, Wachse usw.

Die Verarbeitung der photopolymerisierbaren Aufzeichnungsmassen, z.B. zu Photopolymerdruckplatten, die schichtförmig die Aufzeichnungsmassen als reliefformende Schicht aufweisen, kann in an sich bekannter Weise erfolgen und ist von der Art der Mischung a) + b) und davon abhängig, ob die Masse flüssig oder fest ist. Die Verarbeitung der Aufzeichnungsmassen (z.B. zu Reliefformen) erfolgt in bekannter Art durch bildmäßiges Belichten mit aktinischem Licht. Nach der bildmäßigen Belichtung werden für die Herstellung von Reliefformen oder Photoresists die nichtbelichteten Anteile der Schicht der Aufzeichnungsmassen in bekannter Art mechanisch entfernt oder mit einem geeigneten Entwicklungslösungsmitteln ausgewaschen und die resultierenden Formen, z.B. Reliefdruckformen, getrocknet, in manchen Fällen zweckmäßigerweise noch voll nachbelichtet.

Von besonderem Vorteil ist, daß es mit den Aufzeichnungsmassen oft möglich ist, sogar auf eine Vorbelichtung vor der bildmäßigen Belichtung von Schichten dieser photopolymerisierbaren Aufzeichnungsmassen zu verzichten und
5 dennoch mit guten Belichtungszeiten gearbeitet werden kann. Ein unerwarteter großer Vorteil ist ferner, daß Schichten der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmassen, wie in Beispiel 39 gezeigt, bei ihrer Verarbeitung zu Reliefdruckformen verbesserte Reliefstrukturen ergeben,
10 was z.B. beim Druck zu einer deutlich verbesserten Wiedergabe von Negativschriften führt.

Die in den nachstehenden Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich, soweit nicht anders angegeben,
15 auf das Gewicht. Volumenteile verhalten sich zu Teilen wie Liter zu Kilogramm.

Beispiel 1

20 Zu einer Mischung aus 1350 Volumenteilen Petroläther (Siedebereich 40-70°C), 180 Volumenteilen N,N-Diäthylanilin und 67 Volumenteilen Methanol werden unter Rühren bei 0°C 225 Teile Diphenylchlorphosphin, gelöst in 220 Volumenteilen Petroläther, zugegeben. Danach rührt
25 man die Mischung noch 2 Stunden bei Raumtemperatur. Nach Abkühlung auf ca. +5°C saugt man das ausgeschiedene Aminhydrochlorid ab und destilliert das Filtrat zunächst bei 10-20 Torr, um alles Leichtsiedende zu entfernen. Sodann wird das Diphenylmethoxyphosphin bei 0,1-1 Torr
30 fraktioniert destilliert. Sdp._{0,5} 120-124°C. Ausbeute: 175 Teile (80 % bezogen auf Diphenylchlorphosphin).

Zu 36,2 Teilen Pivaloylchlorid tropft man unter Rühren bei 30-60°C 64,8 Teile Diphenylmethoxyphosphin zu. Nach
35 vollendeter Zugabe läßt man noch 30 min nachreagieren,

Kühlt auf 0-10°C ab und kristallisiert das ausgefallene Produkt aus Cyclohexan um.

5 Ausbeute: 69,5 Teile Pivaloyldiphenylphosphinoxid (81 % der Theorie).

Schmp. 110-112°C, HMR (CDCl₃, δ), 1,33 (S); 7,4-8,0 (M)

10 Analyse C₁₇H₁₉O₃P (286): C 71,33 H 6,64 P 10,84
gef.: C 71,0 H 6,5 P 11,0

Beispiel 2

15 Zu 77 Teilen Toluylsäurechlorid werden 108 Teile Methoxydiphenylphosphin (nach Beispiel 1 hergestellt), gelöst in 200 Volumenteilen Toluol, zugegeben. Danach wird 60 min auf 50°C erwärmt, dann abgekühlt, der Niederschlag von Toluoyldiphenylphosphinoxid abgesaugt und aus Cyclohexan um-

20 kristallisiert. Ausbeute 117 Teile (73 % d. Th.), Schmp. 105°C

HMR (CDCl₃, δ): 2,35 (S); 7,2-8 (m)

25 Analyse C₂₀H₁₇O₂P (320) ber. C 75,00 H 5,31 P 9,69
gef. C 75,3 H 5,8 P 9,3

Beispiel 3

30 In Analogie zu Beispiel 2 werden aus 77 Teilen 2-Methylbenzoesäurechlorid und 108 Teilen Methoxydiphenylphosphin 134 Teile 2-Methylbenzoyl-diphenylphosphinoxid hergestellt. Ausbeute 84 % d.Th., Schmp. 107°C

35 NMR (CDCl₃, δ): 2.5 (S); 7.2-8 (m); 8.8 (m)

Analyse $C_{20}H_{17}O_2P$ (320) ber. C 75,0 H 5,31 P 9,69
gef. C 74,7 H 5,4 P 9,5

Beispiel 4

In Analogie zu Beispiel 1 werden 41,3 Teile p-tert.-Butylbenzoesäurechlorid mit 45,4 Teilen Methoxydiphenylphosphin, gelöst in 20 Teilen Toluol, bei 50°C in 90 min umgesetzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels am Rotations-Verdampfer wird aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 63 Teile (83 % d.Th.) Schmp. 136°C

NMR ($CDCl_3$, δ): 1.3 (s); 7.3-8.1 (m); 8.5 (d)

Analyse $C_{23}H_{23}O_2P$ (362) ber. C 76,24 H 6,35 P 8,56
gef. C 76,0 H 6,5 P 8,7

Beispiel 5

In Analogie zu Beispiel 2 werden aus 52 Teilen Terephthalsäuredichlorid, gelöst in 200 Teilen Toluol, und 108 Teilen Methoxydiphenylphosphin 46 Teile Terephthaloyl-bis-diphenylphosphinoxid hergestellt (Ausbeute 35 % d.Th.)

Schmp. 205°C.

NMR ($CDCl_3$, δ): 6.8-8.2 (m)

Analyse $C_{32}H_{24}O_4P_2$ (534) ber. C 71,91 H 4,49 P 11,61
gef. C 71,8 H 4,8 P 11,0

Beispiel 6

In der Arbeitsweise wie nach Beispiel 2 werden aus 80 Teilen 1-Methyl-1-cyclohexancarbonsäurechlorid und 108 Teilen

71en Methoxydiphenylphosphin ohne Lösungsmittel 100 Teile
1-Methyl-cyclohexylcarbonyldiphenylphosphinoxid als
öliges Rohprodukt erhalten, das durch chromatographieren
an Kieselgel (Laufmittel Toluol) gereinigt wird.

5

Ausbeute: 42 Teile (26 % d.Th.) Schmp. 80°C

NMR (CDCl_3 , δ): 1.4 (s); 1.1-1.6 (m); 2.1-2.4 (m);
7.3-8.0 (m)

10

Analyse $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}$ (326) ber. C 73,62 H 7,06 P 9,51
gef. C 73,3 H 7,1 P 9,6

Beispiel 7

15

In Analogie zu Beispiel 1 werden aus 88 Teilen 2-Methyl-
-2-äthylhexansäurechlorid und 108 Teilen Methoxydiphenyl-
phosphin 165 Teile 2-Methyl-2-äthyl-hexanoyl-diphenylphos-
phinoxid als öliges Rohprodukt erhalten. Durch Säulenchro-
matographie an Kieselgel (Laufmittel: Toluol/Äther 3:1)
erhält man das Produkt als leicht gelbliches Öl. Ausbeu-
te 154 Teile (90 % d.Th.)

20

NMR (CDCl_3 , δ): 1.2 (s); 0.5-2.2 (m); 7.3-8.1 (m)

25

Analyse $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}$ (342) ber. C 73,68 H 7,89 P 9,06
gef. C 73,9 H 8,1 P 9,4

Beispiel 8

30

Analog zu Beispiel 1 tropft man bei 50°C 43,2 Teile Meth-
oxydiphenylphosphin zu 35,3 Teile 2,2-Dimethyl-heptan-
carbonsäurechlorid (Versatic-Säurechlorid). Man rührt 3 h
bei 50°C, kühlt auf 15°C ab und rührt die Mischung in
eine Aufschlämmung von 60 g Kieselgel in 350 ml Toluol
ein, rührt noch eine Stunde unter Eiskühlung. Dann wird

35

abgesaugt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Versatoyl-diphenylphosphinoxid hinterbleibt als viskoses Öl.

5 Ausbeute 52 Teile (90 % d.Th.)

NMR (CDCl_3 , δ): 0.4-2.3 (m); 7.2-8.1 (m)

Analyse $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}$ (342) ber. C 73,68 H 7,89 P 9,06
gef. C 73,6 H 8,1 P 8,6

Beispiel 9

Zu einer Mischung aus 500 Volumen-Teilen Petroläther, 263 Teilen N,N-Diäthylanilin und 120 Teilen Isopropanol tropft man innerhalb einer Stunde bei 0°C 143 Teile Phenyl-dichlorphosphin. Danach wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt, und dann nach Aufarbeitung wie in Beispiel 1 beschrieben destilliert. Das Diisopropoxy-phenylphosphin destilliert bei 68-72°C/0,3 mm Ausbeute 126 Teile (69 % d.Th.)

158 Teile Diisopropoxyphenylphosphin werden unter gutem Rühren bei 50-60°C langsam zu 84 Teilen Pivalinsäurechlorid zugegeben. Man rührt weitere zwei Stunden und fraktioniert im Vakuum. Pivaloyl-phenylphosphinsäureisopropylester destilliert bei 119-121°C/0,5 mm.

Ausbeute 112 Teile (60 % d. Th.)

NMR (CDCl_3 , δ) 1,25 (s); 1,33 (t); 4,5 (m); 7,3-8 (m)

Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{P}$ (268): ber. C 62,68 H 7,84 P 11,57
gef. C 63,0 H 8,0 P 11,4

Beispiel 10

5 Zu einer Mischung aus 1000 Volumenteilen Toluol, 421 Volumenteilen N,N-Diäthylanilin und 100 Volumenteilen Methanol werden bei 0°C 214 Teile Phenyldichlorphosphin zugegeben. Danach rührt man noch 1 Stunde bei Raumtemperatur, saugt den Niederschlag von Aminhydrochlorid ab und fraktioniert. Das Dimethoxyphenylphosphin destilliert bei 46-50°C/0,2-0,3 mm.

10

Ausbeute: 190 Teile (93 % d. Th.)

15 Zu 78,7 Teilen Pivaloylchlorid werden bei 15°C 110,5 Teile Dimethoxyphenylphosphin zugetropft. Man erwärmt danach noch 30 min auf 50°C und destilliert dann das Reaktionsgemisch. Pivaloylphenylphosphinsäuremethylester geht bei 104-107°C/0,3 mm über.

20 Ausbeute: 101,3 Teile (65 % d. Th.) NMR (CDCl₃, δ): 1,3 (s); 3,75 (d); 7,4-8 (m).

Analyse: C₁₂H₁₇O₃P (240) ber. C 60,0 H 7,08 P 12,9
gef. C 59,8 H 6,9 P 12,4

25 Beispiel 11

30 Zu 163 Teilen 2-Äthylhexansäurechlorid werden bei 30°C 170 Teile Dimethoxyphenylphosphin (Beispiel 4) zugetropft. Anschließend wird 50 min bei 50°C gerührt, dann im Ölvakuum fraktioniert.

35 2-Äthyl-hexanoyl-phenylphosphinsäuremethylester geht bei 150-168°C/1,2 mm über.

Ausbeute: 230 Teile (81 % d. Th.) NMR (CDCl_3 , δ): 0,6-2 (m);
3,2 (q); 3,8 (d), 7,3-8 (m)

Analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{P}$ (281) ber. C 64,06 H 7,83 P 11,03
gef. C 63,8 H 8,1 P 11,0

Beispiel 12

Zu 155 Teilen 4-Methylbenzoylchlorid, gelöst in 250 Volumen-
teilen Toluol, werden bei 30°C 170 Teile Dimethoxyphenylphos-
phin zugegeben. Man läßt 60 min nachreagieren, kühlt dann auf
0°C ab und saugt den Niederschlag ab. Nach dem Umkristalli-
sieren aus Cyclohexan schmilzt 4-Methylbenzoyl-phenylphosphin-
säuremethylester bei 99-101°C.

Ausbeute: 180 Teile (65 % d. Th.) NMR: 2,25 (s); 3,7 (d);
7-8,1 (m)

Analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$ (274) ber. C 65,69 H 5,47 P 11,31
gef. C 65,7 H 5,6 P 11,0

Beispiel 13

Zu einer Mischung aus 1350 Volumenteilen Petroläther (Sie-
debereich 40 bis 70°C), 180 Volumenteilen N,N-Diäthylani-
lin und 67 Volumenteilen Methanol werden unter Rühren bei
0°C 225 Teile Diphenylchlorphosphin, gelöst in 220 Volumen-
teilen Petroläther, zugegeben. Danach rührt man die Mischung
noch 2 Stunden bei Raumtemperatur. Nach Abkühlung auf ca.
+5°C saugt man das ausgeschiedene Aminhydrochlorid ab und
destilliert das Filtrat zunächst bei 10 bis 20 Torr, um
alles Leichtsiedende zu entfernen. Sodann wird das Diphe-
nyldimethoxyphosphin bei 0,1 bis 1 Torr fraktioniert destil-
liert. Sdp._{0,5} 120 bis 124°C. Ausbeute: 175 Teile (80 %
bezogen auf Diphenylchlorphosphin).

In einer Rührapparatur mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden bei 50 bis 55°C 648 Teile Methoxydiphenylphosphin zu 547,5 Teilen 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid langsam zugegeben. Man rührt noch 4 bis 5 Stunden bei 50°C nach, löst den Kolbeninhalt bei 30°C in Äther und versetzt bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther. Beim Abkühlen kristallisieren 910 Teile (87 % d. Th.) 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid. Fp.: 89 bis 92°C, schwach gelbe Kristalle.

Beispiel 14

In einer Apparatur nach Beispiel 13 werden 20 Teile 2,6-Dimethoxybenzoylchlorid in 20 Volumenteilen Toluol suspendiert und zu dieser Mischung bei 50 bis 55°C unter Rühren 21,6 Teile Methoxydiphenylphosphin zugetropft. Man rührt noch 3 Stunden bei 50°C nach und kristallisiert dann direkt aus Toluol um. Man erhält 32 Teile gelbliche Kristalle, Fp.: 124 bis 126°C.

Beispiel 15

In einer Apparatur nach Beispiel 13 werden 91 Teile 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid vorgelegt. Dazu gibt man bei 60°C innerhalb von 15 Min. 83 Teile Triäthylphosphit und rührt dann bei 80°C noch 8 Stunden nach. Der Kolbenaustrag wird bei vermindertem Druck von 0,4 mm destilliert und die Fraktion bei 120 bis 122°C/0,4 mm aufgefangen. Man erhält 51 Teile 2,4,6-Trimethylbenzoyl-phosphonsäurediäthylester (36 Prozent d. Th.) als schwach gelbliche Flüssigkeit.

Beispiel 16

Zu einer Mischung aus 1000 Volumenteilen Toluol, 421 Volumenteilen N,N-Diäthylanilin und 100 Volumenteilen Methanol

Werden bei 0°C 214 Teile Phenyldichlorphosphin zugegeben.
Danach rührt man noch 1 Stunden bei Raumtemperatur, saugt
den Niederschlag von Aminhydrochlorid ab und fraktioniert.
Das Dimethoxyphenylphosphin destilliert bei 46 bis 50°C/
5 0,2 bis 0,3 mm. Ausbeute: 190 Teile (93 % d. Th.).

Zu
2 182,5 Teilen 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid werden bei
50°C 170 Teile Dimethoxyphenylphosphin zugetropft. Man
hält noch 5 Stunden bei 50°C, löst das schwach gelbliche
10 Öl bei 70 bis 80°C in Cyclohexan und bringt das Produkt
dann durch Abkühlen auf 5°C zur Kristallisation. Man er-
hält schwach gelbliche Kristalle, Fp.: 51 bis 52°C, Aus-
beute: 81 % d. Th.

15 Weitere Verbindungen, die analog zu Beispiel 13 bis 16
hergestellt wurden, enthält Tabelle 2.

20

25

30

35

Tabelle 2: ...

	Aus- beute	Adp. (mm)	Pp °C	Analyse		P
				C	H	
2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid	07 x	-	80-81	ber. 75,06 ref. 75,9	6,03 6,1	0,91 0,9
2,4,6-Trimethylbenzoyl-phenylphosphinoxid	01 x	-	51-52	ber. 67,55 ref. 67,5	6,29 6,5	10,26 10,1
2,4,6-Trimethylbenzoyl-phosphonacidethylester	36 x	120-122 (0,4mm)	-	ber. 59,15 ref. 59,3	7,39 7,6	10,92 10,7
2,6-Dichlorbenzoyl-diphenylphosphinoxid	02 x	-	154-159	ber. 60,0 ref. 60,9	3,47 3,7	0,27 0,1
2,4-Dichlorbenzoyl-diphenylphosphinoxid	76 x	-	116-117	ber. 60,0 ref. 60,9	3,47 3,6	0,27 0,3
2,6-Dimethoxy-diphenylphosphinoxid	00 x	-	124-126	ber. 60,06 ref. 60,7	5,19 5,4	0,47 0,2
2,3,5,6-Tetraethyl-diphenylphosphinoxid	63 x	-	123-125	ber. 76,24 ref. 76,2	6,36 6,5	0,56 0,4
3,4-Dimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid	90 x	-	72-74	ber. 75,45 ref. 75,2	5,69 5,1	9,20 0,9

Beispiel 17

Ein deckend pigmentierter Lack wird hergestellt aus einer Mischung von 100 Teilen des Umsetzungsprodukts aus Bisphenol-A-diglycidyläther und 2 Mol Acrylsäure, 122 Teilen Butandiol-1,4-diacrylat, 6 Teilen n-Butanol, 122 Teilen TiO_2 -Pigment. Lacke dieser Art sind dem Fachmann bekannt. Zu dieser Mischung gibt man 6,5 Teile 2-Methylbenzoyl-diphenylphosphinoxid als Photoinitiator. Der fertig formulierte Lack wird in einer Dicke von 75 μ auf Glasplatten aufgerakelt und mit einer Hg-Hochdrucklampe (Leistung 80 W/cm Bogenlänge) bestrahlt. Der Abstand Lampe - Lackfilm betrug 10 cm. Die Proben wurden in einer Inertgasatmosphäre auf einem in seiner Laufgeschwindigkeit kontinuierlich verstellbaren Transportband unter der Lampe hindurchgezogen.

Bei Transportbandgeschwindigkeiten bis zu 6 m/min erhält man kratzfeste, durchgehärtete und völlig weiße Lackfilme.

Beispiel 18

Zu einem Bindemittel aus 65 Teilen eines Umsetzungsproduktes aus Bisphenol-A-diglycidyläther mit zwei Äquivalenten Acrylsäure und 35 Teilen Butandiol-1,4-diacrylat werden jeweils drei Teile Photoinitiator gegeben. Diese Mischungen werden in einer Schichtdicke von 80 μ mit einer Rakel auf Glasplatten aufgezogen und bestrahlt (Hg-Hochdrucklampe, 80 W/cm Bogenlänge, Abstand 10 cm). Die zur Erzielung einer nagelharten, kratzfesten Oberfläche notwendige Bestrahlungsdauer wird durch die maximal mögliche Transportbandgeschwindigkeit widergegeben, mit der die Proben unter der Lampe durchgezogen werden können. Es wurden beispielsweise folgende Werte gemessen:

Tabelle 3: Härtungsaktivität der Photoinitiatoren

Initiator	Maximale Transportbandgeschwindigkeit in m/min		
	unter Luft	unter Inertgas	unter Luft, Zusatz von 3 % N-Phenylglycin
Pivaloylphosphonsäurediäthylester	-	10	
Pivaloylphenylphosphinsäuremethylester	10	150	10
Toluyl-phenylphosphinsäuremethylester	10	70	25
2-Äthylhexanoyl-phenylphosphinsäuremethylester	-	40	
Toluyl-diphenylphosphinoxid	-	70	25
2-Methylbenzoyl-diphenylphosphinoxid	-	70	-
Pivaloyl-diphenylphosphinoxid	11	150	25

Beispiel 19

Zu einem nach Beispiel 18 hergestellten Lack werden 3 % N-Phenylglycin zugegeben. Anschließend wird wie in Beispiel 14 auf Glasplatten aufgezogen und belichtet. Die Ergebnisse folgen aus Tabelle 3.

Beispiel 20

Durch Veresterung von 431 Teilen Maleinsäureanhydrid und 325 Teilen Phthalsäureanhydrid mit 525 Teilen Propylenglykol-1,2 wird ein ungesättigter Polyester hergestellt. Nach Zugabe von 0,01 % Hydrochinon wird von dem Polyester eine 66 prozentige Lösung in Styrol hergestellt. 97 Teile dieses UP-Harzes werden mit 1,5 Teilen Pivaloyl-diphenylphosphinoxid versetzt.

Für die Lichthärtungsversuche werden zu 100 Teilen dieser Mischung 10 Teile einer 1 prozentigen Lösung von Paraffin (Erweichungsbereich 50-52°C) in Styrol zugesetzt und das Harz auf Glasplatten mit einem Filmaufziehgerät der Spalttiefe 400, μ aufgetragen. Nach etwa einminütigem Ablüften werden die Filme mit Leuchtstofflampen (Philips TLA 05/40 W), die im Abstand von 4 cm angebracht sind, belichtet.

Nach einer Belichtungsdauer von 4 min haben die Filme eine Pendelhärte von 76 s (nach König) und sind schleif- und schwabbelfähig.

Beispiel 21

Ein nach Beispiel 18 hergestelltes Bindemittel wird mit jeweils drei Teilen eines Photoinitiators laut Tabelle 3 gemischt und anschließend in einer Schichtdicke von 76, μ auf weißes Photopapier aufgezogen und unter Inertgas mit einer Geschwindigkeit von 72 m/min unter einer Hg-Hochdrucklampe (Leistung 80 W/cm Bogenlänge) hindurchgezogen. Die so gehärteten Proben waren nagelhart und hochglänzend. Wie Tabelle 4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☒ OTHER: small text

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.